

**(M th)-acrylic acid esters**Patent Number:  US4752338

Publication date: 1988-06-21

Inventor(s): WINKEL JENS (DE); KLAUKE ERICH (DE); REINERS JUERGEN (DE); PODSZUN WOLFGANG (DE); SUELING CARLHANS (DE)

Applicant(s): BAYER AG (DE)

Requested Patent:  EP0201778, B1

Application Number: US19860858402 19860501

Priority Number (s): DE19853516257 19850507

IPC Classification: C09K3/00; A61K5/01

EC Classification: A61K6/083G, C08F20/36Equivalents: AU5700886, AU586248, CN1004485B, CN1033799, CN86102967,  DE3516257,  
 DK208786,  ES8800661, FI861863, GR861127, HU42106,  JP61257957,  
NO861599, ZA8603377**Abstract**

(Meth)-acrylic acid esters of the formula  in which R1 and R2 are each independently hydrogen, chlorine, fluorine or a C1- to C4-alkyl radical and R3 and R4 are identical or different and represent the

group  wherein Y is a divalent bridge member from the group  and Z is a straight-chain or branched hydrocarbon chain which has 2 to 10 carbon atoms, can optionally contain oxygen bridges and is optionally substituted by 1 to 4 acrylate or methacrylate radicals, wherein R5 represents hydrogen or methyl and R6 represents hydrogen, C1-C6- alkyl or phenyl, which are useful as dental materials.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86105718.0

(61) Int. Cl.4: C 07 C 125/073

C 07 C 127/19, C 08 F 20/36  
A 61 K 6/08

(22) Anmeldetag: 25.04.86

(30) Priorität: 07.05.85 DE 3516257

(72) Erfinder: Reiners, Jürgen, Dr.  
Carl-Rumpff-Strasse 57  
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
20.11.86 Patentblatt 86/47

(72) Erfinder: Winkel, Jens, Dr.  
Hahnennweg 6  
D-5000 Köln 80(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(72) Erfinder: Klauke, Erich, Dr.  
Eichendorffweg 8  
D-5068 Odenthal(DE)

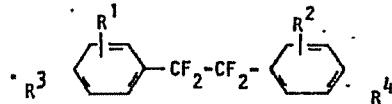
(71) Anmelder: BAYER AG  
Konzernverwaltung RP Patentabteilung  
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Süling, Carlhans, Dr.  
Carl-Leverkus-Strasse 10  
D-5068 Odenthal(DE)

(64) (Meth)-Acrylsäureester und Ihre Verwendung.

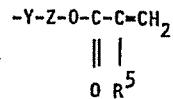
und

(67) Die neuen (Meth)-Acrylsäureester der Formel



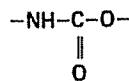
in der

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C<sub>1</sub> - bis C<sub>4</sub> - Alkylrest bedeuten und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für die Gruppe

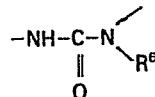


stehen, wobei

Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



oder



5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Konzernverwaltung RP  
Patentabteilung Mn/ABC

10

(Meth)-Acrylsäureester und ihre Verwendung

15 Die Erfindung betrifft neue fluorhaltige Acrylsäure- und Methacrylsäureester, im folgenden (Meth)-Acrylsäureester genannt, und ihre Herstellung. Die neuen Verbindungen können als Monomere für die Anwendung im Dentalbereich eingesetzt werden.

20

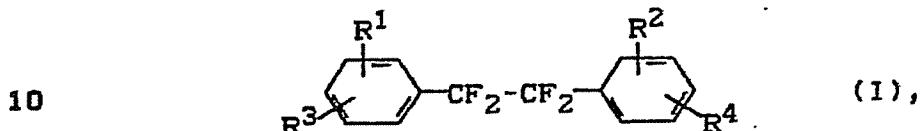
Fluorhaltige Phenylcarbinol-acrylate wie 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-Phenyl-2-acryloyloxy-propan sind aus Org. Coat. Plast. Chem. 42, 204-207, (1980) bekannt. Ähnlich aufgebaute (Meth)acrylsäureester, wie 1,3-Bis-(2-(meth)acryloyl-oxy-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropyl-2)-5-perfluoralkylbenzol und ihre Verwendung auf dem Dentalgebiet werden in der US 4 356 296 beschrieben. Durch die Trifluormethylgruppen werden die Carbinole acidifiziert und die daraus hergestellten Carbinolester zeichnen sich durch eine verminderte Hydrolysenbeständigkeit aus. Dadurch ist ihre Verwendbarkeit als Dentalmonomere eingeschränkt.

Weiterhin ist die Verwendung von 1,1,5-Trihydro-octa-fluoro-pentyl-methacrylat in Zahnfüllmassen in J. Dent.

35 Res. 58, 1181 - 1186 (1979) beschrieben.

Monomere dieses Typs liefern Dentalmaterialien mit  
 5 niedrigem mechanischen Eigenschaftsniveau.

Es wurden neue (Meth)-Acrylsäureester der Formel

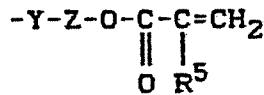


gefunden,  
 in der

15  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und

Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C<sub>1</sub>- bis  
 C<sub>4</sub>-Alkylrest bedeuten und

20  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sind und für einen der  
 Reste



25 stehen, wobei

$R^5$  für Wasserstoff oder Methyl steht,

30 Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



wobei

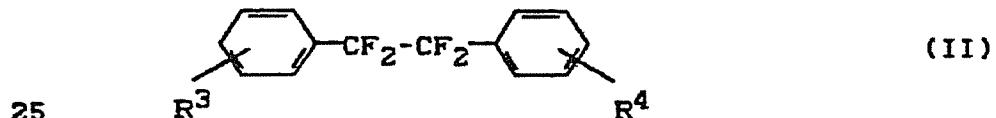
35  $R^6$  für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht,  
 bedeutet,  
 und

- 2 Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist.
- 10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können die Substituenten im allgemeinen folgende Bedeutung haben.
- 15 Alkyl kann im allgemeinen einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten. Beispielsweise seien die folgenden Alkylreste genannt: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl und Isobutyl.
- 20 Niederalkyl kann einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen bedeuten. Beispielsweise seien die folgenden Niederalkylreste genannt: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl und Isohexyl.
- 25 Z ist im allgemeinen eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, die durch gegebenenfalls 1 bis 4 Methacrylat- oder Acrylatreste substituiert ist. Beispielsweise seien die folgenden Kohlenwasserstoffketten genannt: Ethylen, Propylen, 2-(Meth)acryloyloxy-1,3-propylen, 3-(Meth)acryloyloxy-1,2-propylen, 2-(Meth)acryloyloxymethyl-2-ethyl-1,3-propylen und 2,2-Bis(meth)acryloyloxymethyl-1,3-propylen.

5 Die neuen (Meth)-Acrylsäureester sind farblos, schwerflüchtig und ergeben nach Polymerisation transparente Kunststoffe.

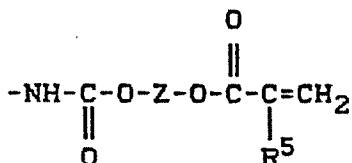
10 Sie lassen sich besonders gut in Abdichtungsmitteln, Klebestoffen und vorzugsweise Dentalmaterialien, wie Zahnfüllmassen und Beschichtungsmitteln, verwenden. Die so erhaltenen Materialien zeichnen sich durch eine überraschend große Widerstandsfähigkeit gegenüber physikalischer und chemischer Beanspruchung aus. In besonderem Maße sind Härte und Bruchfestigkeit gegenüber üblichen, 15 zu diesem Zweck eingesetzten Materialien, verbessert. Besonders hervorzuheben sind die günstigen Oberflächeneigenschaften und geringe Wasseraufnahme der mit den neuen (Meth)-Acrylsäureestern erhaltenen Polymerisate.

20 Bevorzugte (Meth)-Acrylsäureester sind Verbindungen der Formel



in der

30  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sind und für einen der Reste



stehen,

wobei

5

R<sup>5</sup> Wasserstoff oder Methyl bedeutet, und

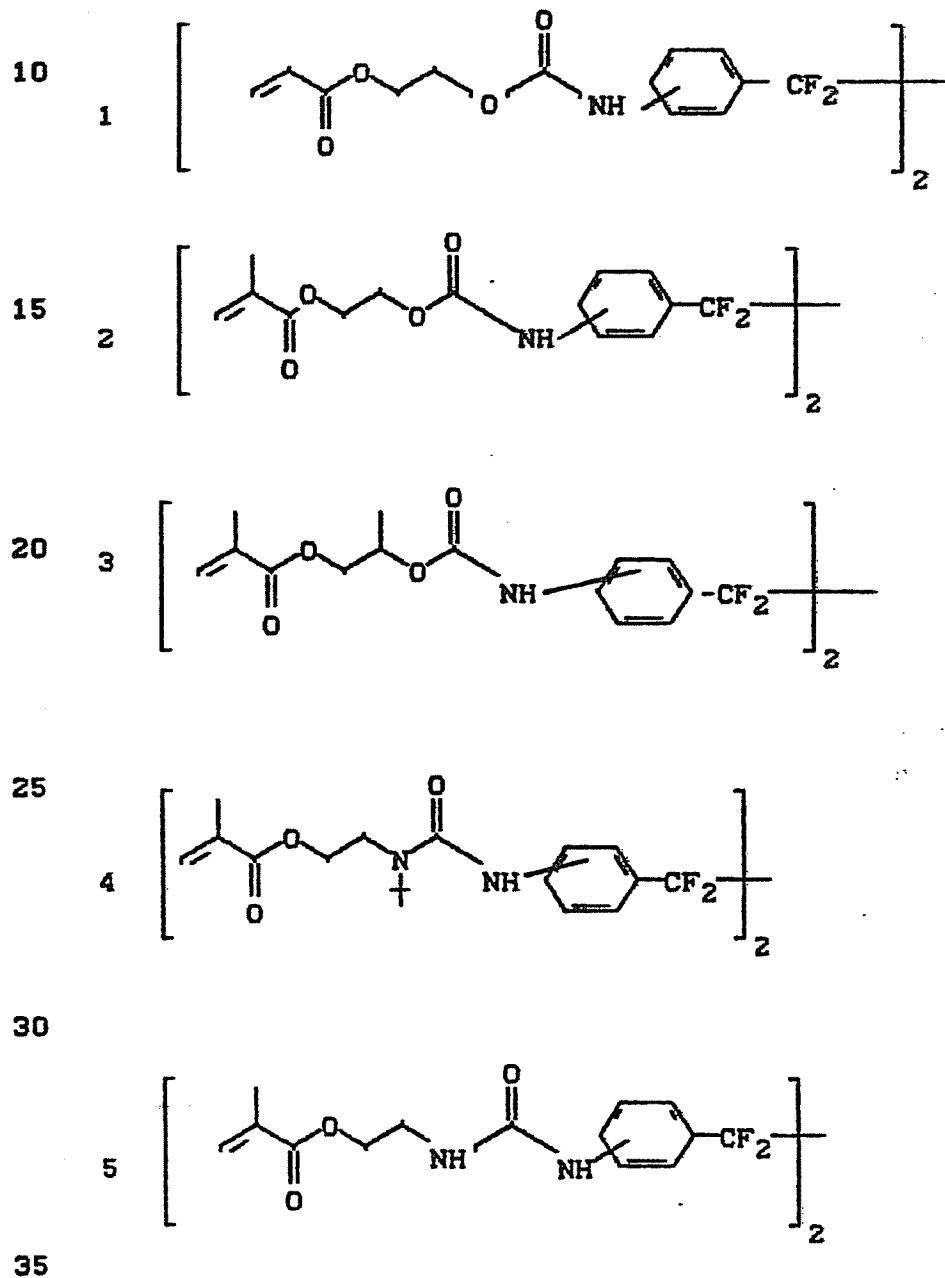
10 Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette von 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist.

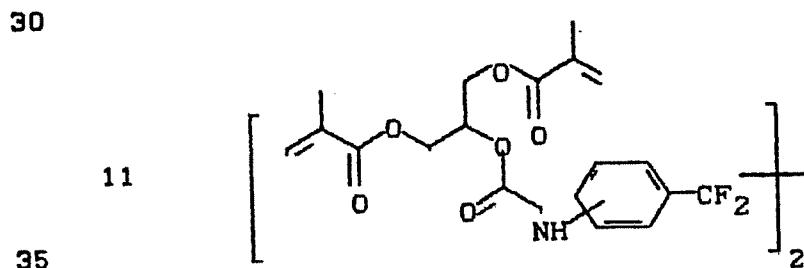
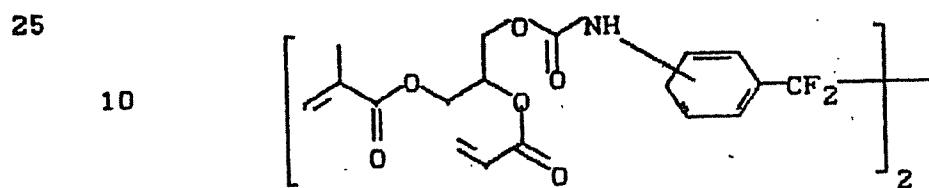
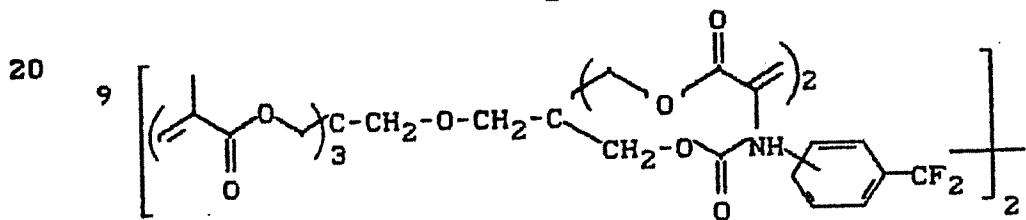
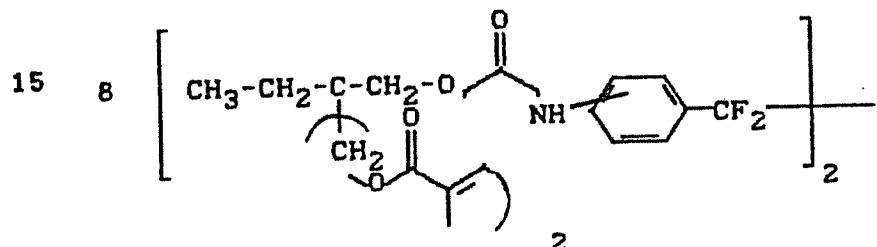
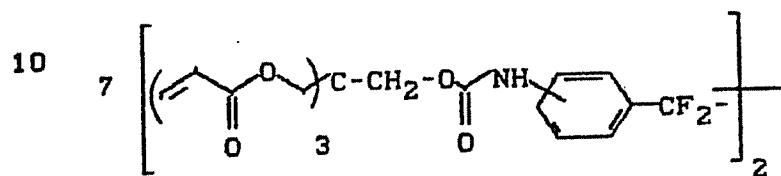
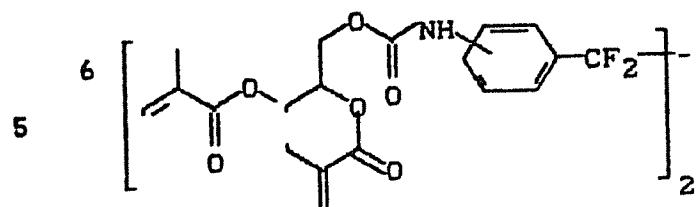
15 Die Substituenten R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> stehen vorzugsweise in 3,3'-oder 3,4'- oder 4,4'-Stellung im 1,2-Diphenyl-tetrafluorethan stehen. Besonders günstige mechanische Werte und niedrige Monomerviskositäten werden erhalten, wenn Gemische von Stellungsisomeren eingesetzt werden. Am besten eignen sich Gemische mit überwiegendem Anteil an  
20 3,3'- oder 3,4'-Isomeren.

Bei den Substituenten R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> handelt es sich um Methacrylat-Gruppen enthaltende Alkyloxycarbonylaminoreste, die man z.B. durch Umsetzung entsprechender Isocyanatgruppen mit Methacrylat-Gruppen enthaltenden Hydroxylverbindungen erhalten kann. Bevorzugt sind z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylate, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Propantrioldi(meth)acrylate sowie Pentaerythrittri(meth)acrylat, Dipentaerythritpenta(meth)acrylat. Auch Hydroxyverbindungen, die sowohl Acrylat- als auch Methacrylatgruppen enthalten, sind gut geeignet. Besonders bevorzugte Hydroxylverbindungen sind 2-Hydroxypropylmethacrylat und Propantrioldimethacrylat (Gemisch von 1,2- und 1,3-Dimethacrylat) und Hydroxy-methacryloyloxy-acryloyloxypropan (Gemisch von 1,2- und 1,3-Diester).

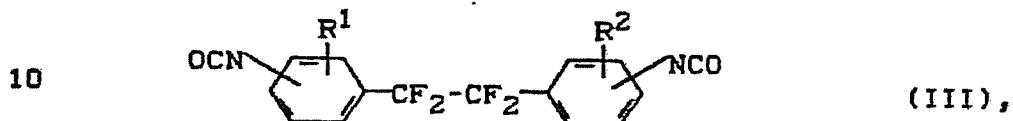
Beispielsweise seien die folgenden (Meth)-Acrylsäureester  
5 genannt:

Tabelle 1





5 Es wurde auch ein Verfahren zur Herstellung der erfin-  
 dungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester gefunden, das dadurch  
 gekennzeichnet ist, daß man ein 1,2-Bis-(isocyanostophe-  
 nyl)-tetrafluorethan der Formel



15 in der  
 R¹ und R² die obengenannte Bedeutung haben,

mit (Meth)-Acrylsäure-Derivaten der Formel



in denen

25 Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoff-  
 kette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, die  
 gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann und  
 gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacry-  
 latreste substituiert ist,

30 R⁵ Wasserstoff oder Methyl und  
 R⁶ Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl bedeuten,

35 in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Kata-  
 lysators im Temperaturbereich von 20 bis 100°C umgesetzt.

Die Herstellung der Isocyanatverbindungen der Formel III  
5 kann beispielsweise gemäß Houben-Weyl, Methoden der Orga-  
nischen Chemie Band VIII, S. 119 ff (G. Thieme Verlag,  
Stuttgart, 1952) durch Umsetzung der entsprechenden  
Diaminoverbindungen mit Phosgen durchgeführt werden (siehe  
auch: Zh. Obshch. Khim. 32 (9), 3035-3039 (1962), und  
10 35 (9), 1612-1620 (1965) und RA 168274 (1963)).

Die Umsetzung der Diisocyanate gemäß Formel III zu den er-  
findungsgemäßen (Meth)acrylsäureestern erfolgt vorzugs-  
weise unter Wasserausschluß in einem inerten Lösungsmitt-  
15 el. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind: Chloro-  
form, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methylenchlorid, Toluol,  
Acetonitril und Frigene. Bevorzugte Lösungsmittel sind  
Chloroform, Tetrahydrofuran, Frigen 113 und Acetonitril.

20 Die Umsetzung wird im allgemeinen im Temperaturbereich von  
20 bis 100°C, vorzugsweise 30 bis 70°C durchgeführt.

Zur Beschleunigung der Umsetzung werden vorzugsweise zinn-  
haltige Katalysatoren wie Dibutylzinndilaurat oder Zinn-  
25 (II)octoat verwendet. Andere geeignete Katalysatoren sind  
Verbindungen mit tert. Aminogruppen und Titanverbindungen.  
Im allgemeinen wird der Katalysator in einer Menge von  
0,01 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-%,  
bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktanden, eingesetzt.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen vor-  
teilhaft in Gegenwart von 0,01 bis 0,2 Gew.% eines  
Polymerisations Inhibitors, bezogen auf die Gesamtmenge  
der Reaktanden, unter Normaldruck durchgeführt. Es ist aber auch  
35

5 möglich, das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Unter-  
oder Überdruck durchzuführen. Ein geeigneter Inhibitor ist  
zum Beispiel 2,6-Di-tert.Butyl-4-methylphenol. Geeignet  
ist auch Luft, die in das Reaktionsgemisch eingeleitet  
wird. Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise  
10 wie folgt durchgeführt werden:

Die Reaktanden werden in dem Lösungsmittel gelöst und  
unter Rühren mit dem Katalysator versetzt. Der zeitliche  
Verlauf der Umsetzung kann beispielsweise durch Messung  
15 der IR-Spektren verfolgt werden. Nach vollständiger Um-  
setzung der Isocyanatgruppen werden die Reaktionsprodukte  
durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert. Eine vorhe-  
rige Reinigung mit Hilfe von Adsorbentien, beispielsweise  
Aktivkohle, Bleicherde, Kieselgel oder Aluminiumoxid ist  
20 möglich.

Für die Anwendung als Monomere für polymere Zahnfüllmassen  
oder Beschichtungsmittel (Zahnlacke) im Dentalbereich kön-  
nen die erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester der For-  
25 mel I mit an sich bekannten Monomeren gemischt werden, um  
beispielsweise die Viskosität dem Verwendungszweck anzu-  
passen. Viskositäten im Bereich von 60 bis 10000 mPas sind  
dabei bevorzugt. Dies ist dadurch erreichbar, daß man den  
erfindungsgemäßen Monomeren gegebenenfalls ein Comonomer  
30 niedrigerer Viskosität als Reaktivverdünner zumischt. Die  
erfindungsgemäßen Verbindungen werden in der Mischung mit  
Comonomeren mit einem Anteil von ca. 30 bis ca. 90 Gew.-%  
eingesetzt, wobei ein Anteil von 50 bis 90 Gew.-%  
besonders bevorzugt ist.

5 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es ebenfalls bevorzugt, Mischungen verschiedener erfindungsgemäßer (Meth)-Acrylsäureester einzusetzen.

10 Es ist auch möglich, Monomermischungen einzusetzen, die mehrere Comonomere als Reaktivverdünner enthalten.

15 Beispielsweise seien die folgenden Comonomere genannt:

20 Triethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat, 1,12-Dodecandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, 2,2-Bis[p-(2'-hydroxy-3'-methacryloyloxypropoxy)phenyl]propan, 2,2-Bis[p-(2'-methacryloyloxyethoxy)phenyl]propan, Trimethylolpropan-tri(meth)-acrylat, Bis-(Meth)acryloyloxyethoxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]decane (gemäß DE-OS 2931925 und 2931926) usw.

25 Insbesondere werden Comonomere bevorzugt, die bei 13 mbar einen Siedepunkt über 100°C besitzen.

30 35 Die erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester lassen sich, gegebenenfalls in Mischung mit dem genannten Monomeren, mit an sich bekannten Methoden zu vernetzten Polymerisaten aushärten (G. M. Brauer, H. Argentar, Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 212, S 359-371 (1983)). Für die sogenannte Redoxpolymerisation ist ein System aus einer peroxidischen Verbindung und einem Reduktionsmittel, beispielsweise auf Basis tertiärer aromatischer Amine, geeignet. Beispiele für Peroxide sind:

40 Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid und Di-4-Chlorbenzoylperoxid.

- Als tertiäre aromatische Amine seien beispielsweise  
5 N,N-Dimethyl-p-toluidin, Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin,  
Bis(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylanilin und das in der  
DE-PS 2759239 beschriebene N-Methyl-N-(2-methyl-  
carbamoyloxypropyl)-3,5-dimethylanilin genannt.
- 10 Die Konzentrationen des Peroxids bzw. des Amins werden  
vorteilhaft so gewählt, daß sie 0,1 bis 5 Gew.-%, bevor-  
zugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomeremischung  
betragen. Die Peroxid- bzw. aminhaltige Monomeremischungen  
werden bis zur Anwendung getrennt gelagert.  
15
- Die erfindungsgemäßen Monomeren können auch durch Bestrah-  
lung mit UV-Licht oder sichtbarem Licht (beispielsweise  
im Wellenlängenbereich von 230 bis 650 nm) zur Polymeri-  
sation gebracht werden. Als Initiatoren für die fotoiniti-  
20 ierte Polymerisation eignen sich beispielsweise Benzil,  
Benzildimethylketal, Benzoinmonoalkylether, Benzophenon,  
p-Methoxybenzophenon, Fluoren, Thioxanthon, Phenan-  
threnchinon und 2,3-Bornandion (Campherchinon), gegebenen-  
falls in Gegenwart von synergistisch wirkenden Fotoaktivato-  
25 ren, wie N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Triethanol-  
amin, 4-N,N-Dimethylaminobenzolsulfonsäurebisallylamid.  
Die Durchführung des Photopolymerisationsverfahrens ist  
beispielsweise in der DE-PS 3135115 beschrieben.
- 30 Neben den oben beschriebenen Initiatoren können den erfin-  
dungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureestern an sich für diesen  
Einsatzzweck bekannte Lichtschutzmittel und Polymerisa-  
tions-Inhibitoren zugesetzt werden.  
35

5 Das Lichtschutzmittel und der Polymerisations-Inhibitor werden jeweils im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 0,50 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Monomer-  
mischung eingesetzt. Die Monomer-mischungen können ohne Zusatz von Füllstoffen als Beschichtungsmittel (Zahn-lacke) eingesetzt werden.

10

Bei der Verwendung als Zahnfüllmassen setzt man den erhaltenen Monomer-mischungen im allgemeinen Füllstoffe zu. Um einen hohen Füllgrad erreichen zu können, sind Monomer-  
mischungen, die eine Viskosität im Bereich von 60 bis 15 10000 mPas besitzen, besonders vorteilhaft. Den die erfin-dungsgemäßen Verbindungen der Formel I enthaltenden Mono-  
mer-mischungen können vorzugsweise anorganische Füllstoffe zugemischt werden. Beispielsweise seien Bergkristall,  
Quarzit, Kristobalit, Quarzglas, hochdisperse Kieselsäure,  
20 Aluminiumoxid und Glaskeramiken, beispielsweise Lanthan und Zirkon enthaltende Glaskeramiken (DE-OS 23 47 591) genannt.

25

Die anorganischen Füllstoffe werden zur Verbesserung des Verbundes zur Polymermatrix des Polymethacrylats vorzugs-  
weise mit einem Haftvermittler vorbehandelt. Die Haftver-  
mittlung kann beispielsweise durch eine Behandlung mit Organosiliciumverbindungen erreicht werden (E.P. Pluedde-  
mann, Progress in Organic coatings, 11, 297 bis 308  
30 (1983)). Bevorzugt wird 3-Methacryloyloxypropyl-trimeth-oxysilan eingesetzt.

35

Die Füllstoffe für die erfindungsgemäßen Zahnfüllmassen  
5 weisen im allgemeinen einen mittleren Teilchendurchmesser  
von 0,01 bis 100  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,05 bis 50  $\mu\text{m}$  auf,  
besonders bevorzugt 0,05 bis 5  $\mu\text{m}$ . Es kann auch vorteil-  
haft sein, mehrere Füllstoffe nebeneinander einzusetzen,  
die einen voneinander verschiedenen Teilchendurchmesser  
10 besitzen.

Der Füllstoffanteil in den Zahnfüllmassen beträgt im all-  
gemeinen 5 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-%.

15 Für die Herstellung der Zahnfüllmassen werden die Kompo-  
nenten unter Verwendung handelsüblicher Knetmaschinen ver-  
arbeitet.

20 Der Anteil der erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester  
in den Füllmassen beträgt im allgemeinen 5 bis 85  
Gew.-%, bezogen auf die Füllmasse.

25

30

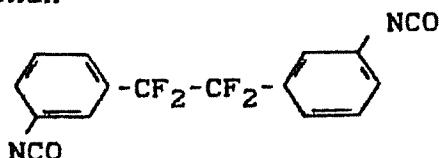
35

Beispiel 1

5

Herstellung von 1,2-Bis-(3-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan

10



15

In 2,3 l Chlorbenzol werden bei ca. 0°C 621 g Phosgen einkondensiert. Bei einer Temperatur von -10°C bis +10°C werden 353 g 1,2-Bis(3-aminophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan, gelöst in 1,2 l Chlorbenzol, langsam zugegeben.

20

Der Ansatz wird im Verlauf von vier Stunden bis 120°C hochgeheizt. Ab etwa 80°C wird weiter gasförmiges Phosgen eingeleitet. Bei 100 bis 110°C wird die Lösung klar. Man leitet bei 120°C noch 90 Minuten lang Phosgen durch die Lösung. Anschließend wird mit CO<sub>2</sub> das noch gelöste Phosgen ausgeblasen und dann der Ansatz durch Destillation aufgearbeitet. Man erhält 355 g 1,2-Bis-(3-Isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan Kp:145 bis 150°C/0,1 mbar, Fp: 139 bis 140°C (Reinheit lt. GC 97%).

25

Setzt man zur Phosgenierung ein ungereinigtes Diamin ein, wie man es durch Hydrierung der entsprechenden nicht umkristallisierten Dinitroverbindung erhält, so bekommt man nach dem gleichen Verfahren der Basenphosgenierung wie oben das Diisocyanat mit einem Gehalt an von ca. 80 %. Fp: 128 bis 135°C.

30

Ein Diisocyanatgemisch des 1,2-Diphenyl-1,1,2,2-tetrafluorethans mit einem Gehalt von nur ca. 45 % reinem 3,3'-Diisocyanat erhält man dann, wenn man aus dem Gemisch der entsprechenden Dinitroverbindungen die reine

35

5 3,4-Verbindung durch Umkristallisieren aus Toluol ab-  
trennt und die so erhaltenen Mutterlaugen aufarbeitet,  
hydriert und wie oben beschrieben phosgeniert.

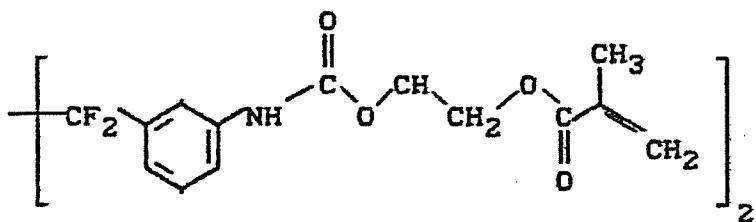
Der Schmelzbereich des destillierten Diisocyanatgemisches  
ist bei 117 bis 127°C.

10

Beispiel 2 (3,3'-Isomer der Verbindung 2 aus Tabelle 1)

Herstellung von

15



20

16,8 g (50 mmol) 1,2-Bis-(3-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-te-  
trafluorethan aus Beispiel 1 werden in 100 ml Acetonitril  
suspendiert. 50 mg Dibutylzinnndilaurat werden zugegeben.  
Nach Erwärmen auf 50°C werden 13 g (100 mmol) 2-Hydroxy-  
25 ethyl-methacrylat zugetropft. Zur Stabilisierung wird  
Luft durch das Reaktionsgemisch geleitet. Der Reak-  
tionsverlauf wird IR-spektroskopisch bis zum Verschwinden der  
Absorptionsbande der Isocyanatgruppe verfolgt. Die Re-  
aktionszeit beträgt etwa 36 Stunden, kann aber durch Er-  
höhung der Temperatur bzw. Verwendung von Zinn-(II)-octo-  
30 at noch verkürzt werden.

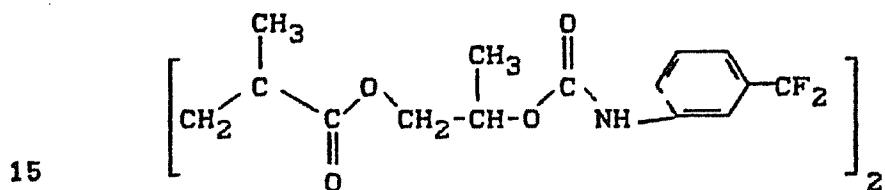
Zur Aufarbeitung wird ein Teil des Lösungsmittels im  
Vakuum entfernt und die Suspension abfiltriert.

35

Der zurückbleibende Feststoff (17,5 g; 58,7 %) besitzt  
5 aufgrund der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten die erwartete Struktur.  
Schmelzpunkt:  $160^\circ\text{C}$ .

Beispiel 3 3,3'-Isomer der Verbindung 3 aus Tabelle 1

10 Herstellung von



100,8 g (0,3 mol) 1,2-Bis-(3-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan werden in 500 ml Chloroform suspendiert.  
1 g Dibutylzinndilaurat und 80 mg 2,5-Di-tert.-butyl-4-  
20 methylphenol werden zugesetzt. Der auf  $50^\circ\text{C}$  bis  $60^\circ\text{C}$  erwärmten Lösung werden 86,4 g (0,6 mol) 2-Hydroxypropyl-methacrylat tropfenweise hinzugefügt. Nach beendeter Reaktion liegt eine klare Lösung vor, die leicht gelb gefärbt ist. Man verröhrt mit Aktivkohle und filtriert  
25 diese über Celite ab. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Produkt liegt als farblose viskose Flüssigkeit vor.

Die oben angegebene Struktur wird aufgrund der IR- und  
30  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bestätigt.

Die Molmasse wurde osmometrisch mit 625 ermittelt (ber. 624).

5 Beispiel 4 (Verbindung 3 aus Tabelle 1)

Geht man von einem Gemisch von 1,2-Bis-(3-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan und 1,2-Bis-(4-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan aus, entsteht in analoger

10 Weise zu Beispiel 3 das meta/para-Isomerengemisch.

Beispiel 5 (Gemisch der isomeren Verbindungen 6 und  
11 aus Tabelle 1)

15 Umsetzung von 1,2-Bis-(Isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan mit Bis-(methacryloxy)-hydroxypropan (Isomerengemisch).

20 67,2 g (200 mMol) eines Isomerengemisches von Bis-(3-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan und Bis-(4-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan werden in 200 ml Chloroform suspendiert und 0,4 g Dibutylzinnndilaurat sowie 0,063 g 2,5-Di-tert.-butyl-4-methylphenol zugegeben. Die Mischung wird auf 50°C erwärmt. Bei dieser Temperatur 25 werden 91,2 g (400 mMol) Bis-(methacryloxy)-hydroxy-propan zugetropft.

Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden ist die Umsetzung 30 beendet. Die Reaktionsmischung wird wie in Beispiel 3 aufgearbeitet. Das Produkt ist eine farblose viskose Flüssigkeit.

Molmasse (Osmometr.) 787.

35

Le A 23 583

5 Anwendungsbeispiele:

Beispiel 6

Herstellung von Beschichtungs-Lösungen

10

a) redoxhärtendes System

In einer Lösung aus des in Beispiel 3 genannten Monomers (70 T.) und Triethylenglycoldimethacrylat (30 T.) werden

15 1,94 Gew.-% Di-Benzoylperoxid gelöst (entsprechend 0,008 Mol Peroxid pro 100 g Monomermischung).

In einer zweiten, kein Peroxid enthaltenden, sonst aber gleich zusammengesetzten Mischung werden 2 Gew.-%

20 N-Methyl- N-(2Methylcarbamoyloxy-propyl)-3,5-dimethyl-anilin (DE-PS 2759239) gelöst.

Eine Mischung aus gleichen Teilen der beiden zuvor beschriebenen Lösungen härtet in 2 bis 3 Minuten aus.

25

Die mechanischen Eigenschaften verschiedener Monomere sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

b) lichthärtendes System

30

In einer Monomermischung der unter a) beschriebenen Zusammensetzung (ohne Peroxid) werden 0,5 Gew.-% 4-N,N-Dimethylaminobenzolsulfonsäure-bis-allylamid, 0,125 Gew.-% Benzildimethylketal, 0,2 Gew.-% Bicyclo[2,2,1]-1,7,7-

35 trimethyl-heptan- 2,3-dion (2,3-Bornandion) gelöst.

5 Beim Belichten mit einer Dentallampe härtet die Flüssigkeit aus (Belichtungszeit 40 Sekunden).

Beispiel 7

10 Beispiel 6 wird unter Verwendung des Monomers aus Beispiel 5 wiederholt, wobei jedoch 32,8 Gewichtsteile Triethylen-glykoldimethacrylat verwendet werden.

Beispiel 8

15 Prüfung der Beschichtungslösungen aus den Beispielen 6 und 7

a) Wallace-Härteprüfung

20 Probenherstellung für redoxhärtende Beschichtungslösung:

Die beiden in Beispiel 6a) beschriebenen jeweils Amin oder Peroxid enthaltenden Lösungen werden im Gewichtsverhältnis 1:1 30 Sekunden lang gemischt und in eine Ringform gegossen, die mit einer Metallplatte (mit Polyamidfolie überzogen) abgedeckt wird. Nach der Aushärtung der Probe wird eine zweite, mit Polyamidfolie bedeckte Metallplatte aufgelegt. Die Metallplatten werden mit Hilfe einer Zwinge zusammengepreßt. Die Form wird 135 Minuten in ein Wasserbad von 37°C gegeben. Danach werden die Probekörper entnommen und beidseitig mit Siliciumcarbidpapier (1000) beschliffen.

35

5 Probenherstellung für lichthärtende Beschichtungslösung:

Die in Beispiel 6b) beschriebene Lösung wird in eine mit einer Polyamidfolie abgedeckte Ringform gegossen und nach Auflegen einer zweiten Folie durch Bestrahlen (beidseitig 10 60 Sekunden) mit einer Dentallampe ausgehärtet. Danach wird wie beim redoxgehärteten Probekörper verfahren.

Die Messung der Wallace-Eindringtiefe erfolgt im Zeitraum von 15 bis 45 Minuten nach Aushärtung der Proben. Eine 15 Vickerspyramide wird dabei 15 Sekunden lang unter einer Vorlast von 1 g und dann 60 Sekunden lang unter einer Hauptlast von 100 g aufgedrückt.

Eine Eindringtiefe des Diamanten unter Einwirkung der 20 Hauptlast wird als Wallace-Eindringtiefe ( $H_w$  100/60) in  $\mu m$  registriert. Es werden für die Beurteilung einer Probe jeweils 5 Messungen herangezogen.

b) Prüfung der mechanischen Eigenschaften

25

Das Bechichtungsmittel aus Beispiel 6 wurde gemäß der DIN 13922 der Prüfung von Biegefestigkeit und Biegemodul unterzogen.

30 Beispiel 9

Beispiel 8 wurde unter Verwendung des Beschichtungsmittels aus Beispiel 7 wiederholt.

Die Meßergebnisse aus Beispiel 8 und Beispiel 9 sind in 35 Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2 Prüfung der Beschichtungslösungen aus den Beispielen 6 und 7  
 (wenn nicht anders vermerkt, entspricht die Polymerisations-Aktivierung der von Beispiel  
 6 und 7)

Zusammensetzung des Beschichtungsmittels (Gewichtsteile)	Biegefestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biegemodul [N/mm <sup>2</sup> ]	Wallace-Eindringtiefe [mm]
A) 70 T. Monomer aus Beispiel 3			
30 T. TEGDMA*			
redoxhärtend 1,6 % Peroxid:			
1,7 % Amin	95,3	5982	-
redoxhärtend	100,0	0,0161 + 0,0003	0,0161 + 0,0003
lichthärtend	90,4	0,0140 + 0,0007	0,0140 + 0,0007
B) 67,2 T. Monomer aus Beispiel 5			
32,8 T. TEGDMA†			
redoxhärtend			
lichthärtend	2115	0,0156 + 0,0017	0,0156 + 0,0017
C) 67,2 T. Bis-GMA (Vergleich)			
32,8 T. TEGDMA*			
redoxhärtend	71,2	0,0149 + 0,0011	0,0149 + 0,0011
lichthärtend	1995	0,0152 + 0,0018	0,0152 + 0,0018

\* TEGDMA = Triethylenglycoldimethacrylat

† Bis-GMA = Bisphenol A-diglycidylmethacrylat

(=2,2-Bis[*p*-(2'-hydroxy-3'-methacryloxy-)propoxyphenyl]propan

5

Beispiel 10

## Herstellung einer redoxhärtenden Zahnpüllmasse

10 Aminpaste: In einer Mischung von 70 Gewichtsteilen der erfindungsgemäßen Verbindung aus Beispiel 3 und 30 Gewichtsteilen Triethylenglykoldimethacrylat werden 2,0 Gew.-% N-Methyl-N-(2-Methylcarbamoyloxypropyl)-3,5-dimethylanilin gelöst. 5 g dieser Lösung werden mit 15 g einer handelsüblichen Glaskeramik mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 4 µm, die mit 3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan silanisiert wurden, zu einer Paste verarbeitet.

20

Peroxid-paste: In einer Mischung von 70 Gewichtsteilen der erfindungsgemäßen Verbindung aus Beispiel 3 und 30 Gewichtsteilen Triethylenglykoldimethacrylat werden 1,94 Gew.-% Dibenzoylperoxid gelöst. 5 g dieser Lösung werden mit 15 g einer handelsüblichen Glaskeramik mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 4 µm, die mit 3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan silanisiert wurden, zu einer Paste verarbeitet.

25

30

Eine Mischung von gleichen Teilen Aminpaste und Peroxid-paste härtet innerhalb von 2 bis 3 Minuten aus.

35

5 Beispiel 11

Herstellung eines lichthärtenden Zahnfüllungsmaterials

- In einer Mischung aus 70 Gewichtsteilen Monomer aus Beispiel 3 und 30 Gewichtsteilen Triethylenglycoldimethacrylat werden 0,2 Gew.-% 2,3-Bornandion, 0,125 Gew.-% Benzildimethylketal und 0,5 Gew.-% 4-N,N-Dimethylamino-benzolsulfonsäure-bis-allylamid gelöst.
- 15 5 g dieser Lösung werden mit 15 g des in Beispiel 9 beschriebenen Füllstoffs zu einer Paste verarbeitet (75 % Füllstoffgehalt).

Die Aushärtung erfolgt durch Belichtung mit einer Dentallampe der Fa. Kulzer. Bei einer Belichtungszeit von 40 Sekunden beträgt die Aushärtungstiefe 6 mm.

Beispiel 12

- 25 Beispiel 10 wird unter Verwendung des Monomers aus Beispiel 5 wiederholt wobei jedoch 32,8 Gewichtsteile Triethylenglycoldimethacrylat verwendet werden.

Beispiel 13

30

Prüfung der Dentalmassen aus Beispiel 10 und 11

- Die Prüfung von Biegefestigkeit und Biegemodul wird gemäß der DIN 13922 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 35 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3 Mechanische Eigenschaften von Dentalmassen  
(Lichtaktivierung gemäß Beispiel 10 und 11)

Monomermixung	Füllstoffgehalt [N/mm <sup>2</sup> ]	Biegefestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biegemodul [N/mm <sup>2</sup> ]
70 T. Monomer aus Beispiel 3	75 % Glaskeramik	143,5	12890
30 T. TEGDMA*			
67,2 T. Monomer aus Beispiel 5			
32,8 T. TEGDMA*	75 % Glaskeramik	128,7	13250

\* TEGDMA = Triethylenglycoldimethacrylat

5

Beispiel 14

## Messung von Festkörperoberflächenspannungen

- 10 An durch lichtinduzierte Polymerisation ausgehärteten  
Beschichtungsmitteln der Beispiele 6 und 7 wurden  
Messungen der Oberflächenspannung durchgeführt. Mittels  
eines Video- Systems wurde das dynamische Benetzungsver-  
halten von Flüssigkeiten auf den Festkörperoberflächen be-  
15 stimmt. Die Oberflächenspannungen wurden aus den Anfangs-  
randwinkeln von 5 Prüfflüssigkeiten berechnet. Die Er-  
gebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

20

25

30

35

Tabelle 4

## Messung der Festkörperoberflächenspannungen

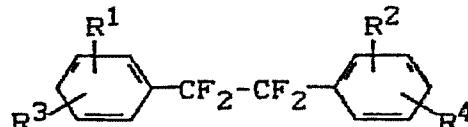
Monomer aus Beispiel	Verhältnis Monomer zu TEGDMA*)	Gesamt [mN/m]	unpolarer Anteil [mN/m]	polarer Anteil [mN/m]	polarer Anteil [%]
3	60/40	39,7	30,2	9,5	23,9
3	77/23	39,6	33,8	5,8	14,6
5	67,2/32,8	40,7	35,2	5,5	13,5
Vergleich (Bis-GMA)	67,2/32,8	42,2	28,7	13,5	32,0

\*) TEGDMA = Triethylenglycoldimethacrylat

5 Patentansprüche

1. (Meth)-Acrylsäureester der Formel

10



in der

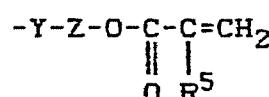
R¹ und R² gleich oder verschieden sind und

15

Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest bedeuten und

20

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für einen der Reste



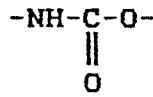
stehen, wobei

25

R⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,

Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe

30



oder



wobei

35

R⁶ für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht, bedeutet,

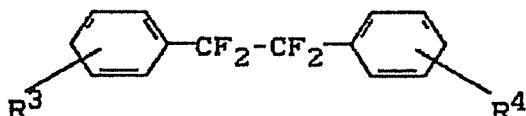
und

5 Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwas-  
serstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen  
bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken  
enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis  
4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert  
ist.

10

2. (Meth)-Acrylsäureester nach Anspruch 1 der Formel

15

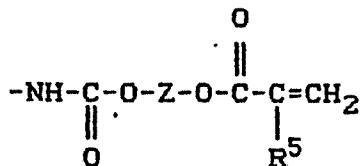


in der

20

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für einen  
der Reste

25



stehen, wobei

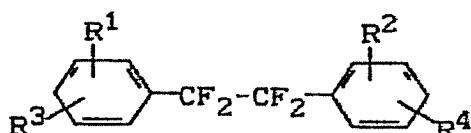
30

R<sup>5</sup> Wasserstoff oder Methyl bedeutet, und

35

5 Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenstoffkette von 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist.

10 3. Verfahren zur Herstellung von (Meth)-Acrylsäureestern der Formel

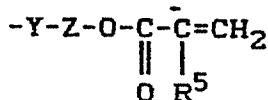


in der

20 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und

25 Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkylrest bedeuten und

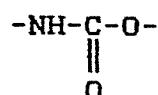
30 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für einen der Reste



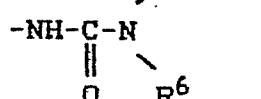
35 stehen, wobei

R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder Methyl steht,

Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



oder



wobei

5

R<sup>6</sup> für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht,  
bedeutet,

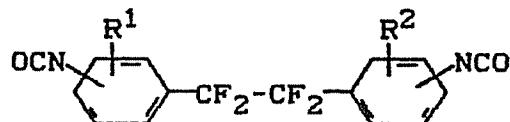
und

10

Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwas-  
serstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen  
bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken  
enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis  
4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert  
15 ist,

dadurch gekennzeichnet, daß man einen 1,2-Bis-  
(isocyanatophenyl)-tetrafluorethan der Formel

20



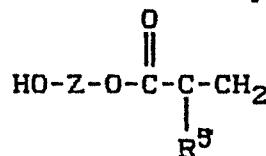
in der

25

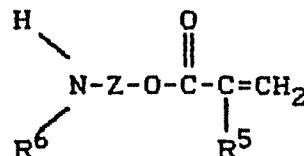
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und Wasser-  
stoff, Chlor, Fluor oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Al-  
kylrest bedeuten,

30

mit (Meth)-Acrylsäure-Derivaten der Formel



oder



in denen

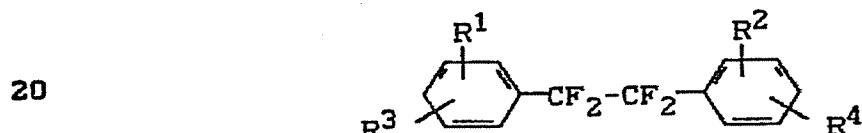
35

5        Z        eine geradkettige oder verzweigte Kohlenstoffketten von 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann, und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist,

10      R<sup>5</sup>      Wasserstoff oder Methyl und  
R<sup>6</sup>      Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl bedeuten,

15      in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators im Temperaturbereich von 20 bis 100°C umgesetzt.

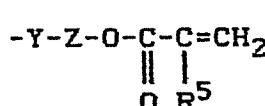
4. Polymerisat aus (Meth)-Acrylsäureester der Formel



in der

25      R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkylrest bedeuten und

30      R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für einen der Reste

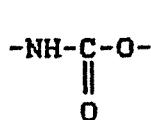


35      stehen, wobei

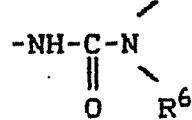
R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder Methyl steht,

5

Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



oder



10

wobei

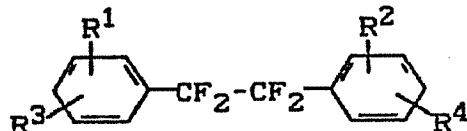
R<sup>6</sup> für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht,  
bedeutet, und

15

Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenstoff-  
kette von 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen bedeutet,  
die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten  
kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat-  
oder Methacrylatreste substituiert ist.

20

5. Verwendung von (Meth)-Acrylsäureestern der Formel



in der

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und

30

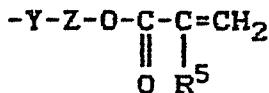
Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C<sub>1</sub>-  
bis C<sub>4</sub>-Alkylrest bedeuten und

35

0201778

5

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für einen  
der Reste



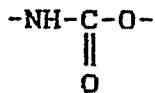
10

stehen, wobei

R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder Methyl steht,

15

Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



oder



wobei

20

R<sup>6</sup> für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht,  
bedeutet,

und

25

Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwas-  
serstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen  
bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken  
enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis  
4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert  
ist,

30

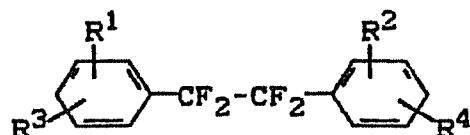
im Dentalbereich.

#### 6. Verwendung von (Meth)-Acrylsäureestern der Formel

35

Le A 23 583

5

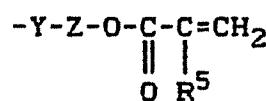


in der

10  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und

Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen  $C_1$ -  
bis  $C_4$ -Alkylrest bedeuten und

15  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sind und für einen  
der Reste



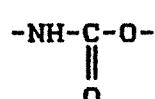
20

stehen, wobei

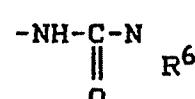
$\text{R}^5$  für Wasserstoff oder Methyl steht,

25

$\text{Y}$  ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



oder



30

$\text{R}^6$  für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht,  
bedeutet,

und

35

5 Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwas-  
serstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen  
bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken  
enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis  
4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert  
ist,

10

bei der Herstellung von Zahnfüllmassen und Zahnbefestigungsmitteln.

15

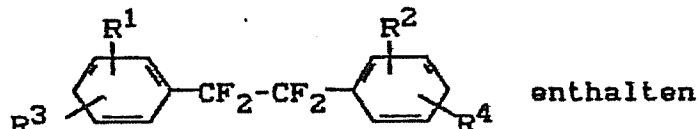
7. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,  
daß die (Meth)-Acrylsäureester in Zahnfüllmassen  
eingesetzt werden.

20

8. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,  
daß die (Meth)-Acrylsäureester in Beschichtungsmitteln  
für Zähne eingesetzt werden.

9. Zahnfüllmassen, dadurch gekennzeichnet, daß sie  
(Meth)-Acrylsäureester der Formel

25



in der

30

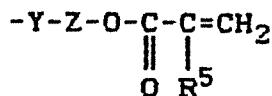
$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und

Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen  $\text{C}_1$ -  
bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest bedeuten und

35

$\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  gleich oder verschieden sind und für einen  
der Reste

5



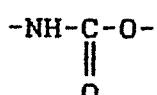
stehen, wobei

R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder Methyl steht,

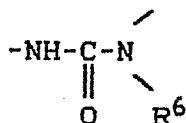
10

Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe

15



oder



wobei

R<sup>6</sup> für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht,  
bedeutet,

20

und

25

Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenstoff-  
kette von 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen bedeutet,  
die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten  
kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat-  
oder Methacrylatreste substituiert ist.

30

35



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 86105718.0
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl 4)
D,A	ORGANIC COATINGS AND PLASTICS CHEMISTRY, Band 42, 23.-28. März 1980, Houston, Texas  JAMES R. GRIFFITH et al. "The synthesis of fluorinated acrylics via fluoro tertiary alcohols" Seiten 204-207  --	1,3-9	C 07 C 125/073 C 07 C 127/19 C 08 F 20/36 A 61 K 6/08
D,A	US - A - 4 356 296 (JAMES R. GRIFFITH et al.)  * Spalten 3,5,6 *  --	1,3-9	
A	US - A - 3 979 426 (ROBERT DEMAJIS-TRE)  * Zusammenfassung; Spalten 1-4 *  --	1,3,4	
A	US - A - 4 424 395 (ROBERT M. STROM)  * Gesamt *  --	1,3,4	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl 4)
A	US - A - 3 726 886 (JAMES T.K. WOO et al.)  * Gesamt *  --	1,3,4	C 07 C 125/00 C 07 C 127/00 C 08 F 20/00 C 07 C 69/00
A	DE - A1 - 3 106 367 (PRONINA, INNA ALEXSEEVNA et al.)  * Zusammenfassung *  --	1,3	
A	GB - A - 1 321 760 (W.R.GRACE & CO.)  * Patentansprüche 1,5 *  --	1,3,4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	30-07-1986	HEIN	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
A : technologischer Hintergrund	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		



-2-

EP 86105718.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLAFFSIFICATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)						
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch							
A	<p>EP - A2 - 0 041 145 (BASF AKTIEN- GESELLSCHAFT)</p> <p>* Patentansprüche 1,6 *</p> <p>-----</p>	1,3	<p>RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4)</p>						
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Recherchenort</th> <th>Abschlußdatum der Recherche</th> <th>Prüfer</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>WIEN</td> <td>30-07-1986</td> <td>HEIN</td> </tr> </tbody> </table> <p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichtschriftliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur  T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	WIEN	30-07-1986	HEIN
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
WIEN	30-07-1986	HEIN							